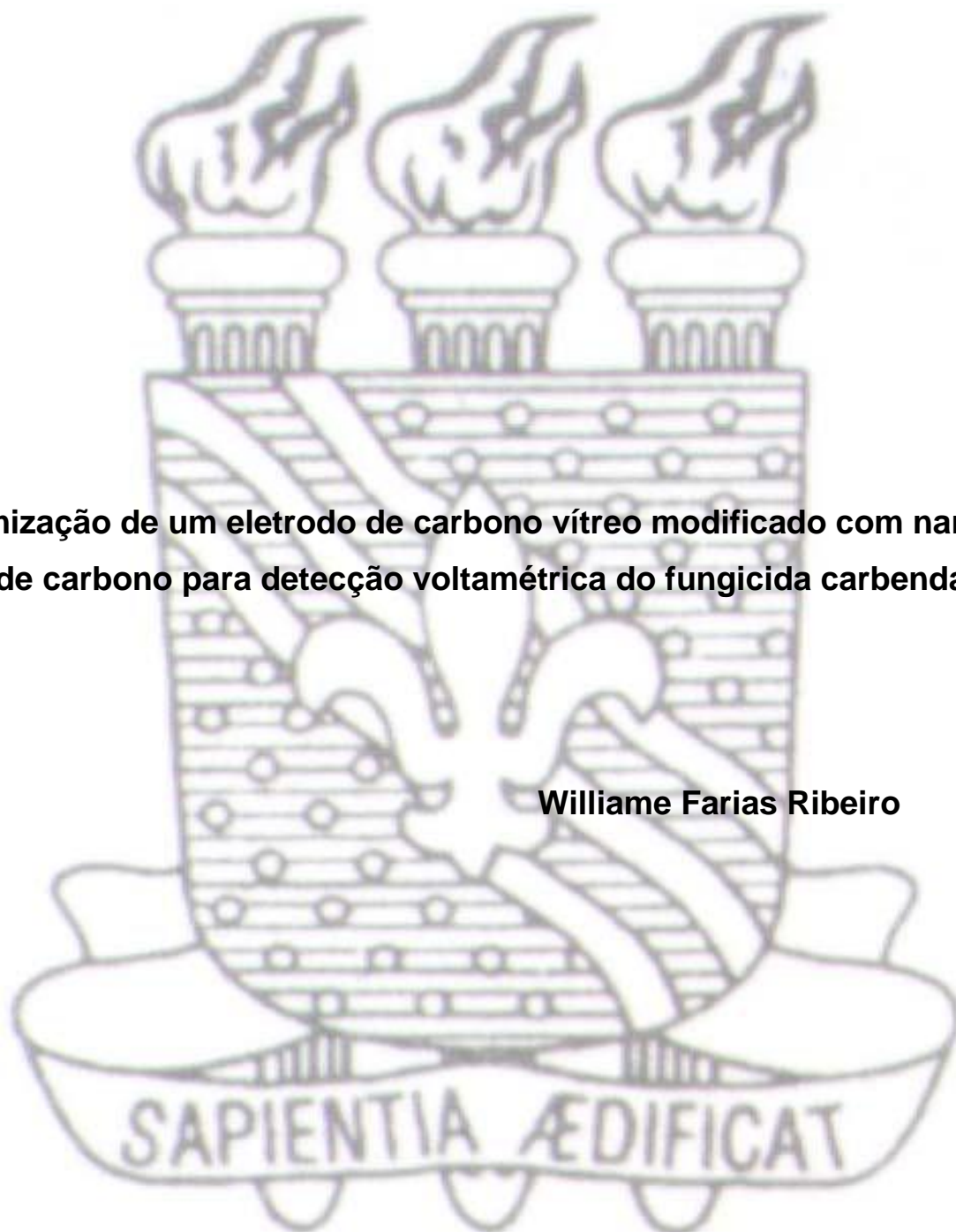




UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
COORDENAÇÃO DOS CURSOS DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Otimização de um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono para detecção voltamétrica do fungicida carbendazim

Williame Farias Ribeiro



*João Pessoa – PB - Brasil
2011*

Williame Farias Ribeiro

Otimização de um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono para detecção voltamétrica do fungicida carbendazim

Monografia apresentada a Coordenação dos cursos de graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do grau de Licenciado em Química.



Orientador: Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo

**João Pessoa – PB - Brasil
2011**

R484o Ribeiro, Willame Farias.

Otimização de um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono para detecção voltamétrica do fungicida carbendazim / Willame Farias Ribeiro. João Pessoa, 2011.

48 p.: il. -

Monografia (Graduação em química)

Orientador: Profº. Drº Mário César Ugulino de Araújo.

Inclui referências.

1. Eletroquímica. 2. Eletrodos – Análise. 3. Carbono vítreo. I.
Título.

CDU: 544.6(043.2)

BS/CCEN

Williame Farias Ribeiro

Otimização de um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono para detecção voltamétrica do fungicida carbendazim

Monografia apresentada a Coordenação dos cursos de graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do grau de Licenciado em Química.

Data da defesa: 13 de julho de 2011.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo
Orientador

Profa. Dra. Ilda Antonieta S. Toscano
Examinadora

Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos
Examinador

DEDICATÓRIA

*A todos que contribuíram para que este
momento estivesse sendo concretizado hoje,*

Dedico.

AGRADECIMENTOS



A **DEUS**, por a cada dia, está ao meu lado me capacitando e guiando rumo ao sucesso e a realização profissional.



A **Minha Família**, que direta ou indiretamente participou de cada etapa desta conquista.



Ao Prof. **Dr. Mário César Ugulino de Araújo** (UFPB), que além de sua orientação, cedeu gentilmente às instalações e equipamentos do laboratório de pesquisa – LAQA/UFPB– para que fosse possível a execução experimental deste trabalho.



A professora **Dra. Ilda Antonieta S. Toscano** e ao professor **Dr. Sherlan Guimarães Lemos** pelas valiosas contribuições na banca final.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. Objetivos	2
1.1.1. Geral	2
1.1.2. Específicos	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1. Eletrodos de carbono	5
2.2. Eletrodos quimicamente modificados	5
2.3. Técnicas voltamétricas	9
2.3.1. A voltametria cíclica	10
2.3.2. A voltametria de onda quadrada	11
2.4. Pesticidas: definição, classificação alvo e toxicidade	13
2.4.1. O Fungicida carbendazim	15
3. EXPERIMENTAL	18
3.1. Instrumentação	18
3.2. Soluções e reagentes	18
3.3. Pretratamento do eletrodo	19
3.3.1. Preparação do eletrodo modificado	19
3.4. Procedimento experimental	20
3.4.1. Voltametria cíclica	20
3.4.2. Voltametria de onda quadrada	20

3.4.3. Repetibilidade e reprodutibilidade do ECV-MNTCPM	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1. Modificação do ECV	23
4.1.1. Dispersão dos nanotubos em água e em DMF	23
4.1.2. Concentração dos nanotubos	23
4.2. Caracterização do sensor modificado com nanotubos: comportamento voltamétrico do MBC em ECV e ECV-MNTCPM	24
4.3. Efeito de memória	26
4.4. Repetibilidade e reprodutibilidade do ECV-MNTCPM	27
5. CONCLUSÕES	30
5.1 Perspectivas futuras	30
REFERÊNCIAS	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Nanotubos de Carbono – (A) parede única e (B) parede múltipla (GOOGLE IMAGENS, acessado em outubro de 2008).	9
Figura 2.2 – i) Sinal de excitação para VC e Voltamogramas Cíclicos esquemáticos para um processo redox de um sistema reversível (ii) irreversível (iii) e quase-reversível (iv) (Adaptação BARD; FAULKNER, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).	11
Figura 2.3 – i) Sinal de excitação para VOQ e Voltamogramas esquemáticos de onda quadrada para um processo redox de um sistema reversível (ii) e de um sistema irreversível (iii) (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).	12
Figura 3.1 – (A) Potenciostato Eco Chemie, à esquerda, e o módulo polarográfico à direita. (B) Célula eletroquímica.	18
Figura 3.2 – Elaboração do eletrodo modificado ECV-MNTCPM. (a) Banho ultra-som para dispersão dos NTC; (b) alíquota de NTC depositada sobre o eletrodo e (c) etapa de secagem do eletrodo.	20
Figura 4.1 – VOQ de uma solução MBC $5,21 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 1,0): (—) ECV-MNTCPM/DMF e , (—) ECV-MNTCPM/H ₂ O. Com $f = 25 \text{ s}^{-1}$; $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ e $t_{d(\text{circuito aberto})} = 60 \text{ s}$	23
Figura 4.2 – (A) VOQ de uma solução $2,56 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de MBC sobre ECV-MNTCPM em tampão ácido acético/acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,7), com $f = 25 \text{ s}^{-1}$; $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ e $t_{d(\text{circuito aberto})} = 60 \text{ s}$ e diferentes concentrações do modificante: (—) 1,0, (—) 2,0 e (—) $4,0 \text{ mg L}^{-1}$	24
Figura 4.3 – Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,13 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ MBC em ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 1,0); $\nu = 500 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_{d(\text{circuito aberto})} = 0 \text{ s}$ em (A) ECV: (—) 1ª varredura, (—) 2ª varredura; (B) ECV-MNTCPM: (—) 1ª varredura, , (—) 2ª varredura	25
Figura 4.4 – Voltamogramas de onda quadrada de uma solução de MBC $5,21 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (1,0 ppm) em tampão ácido acético/acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,7): (—) ECV-MNTCPM/H ₂ O, (—) ECV. $f = 25 \text{ s}^{-1}$; $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ e $t_{d(\text{circuito aberto})} = 60 \text{ s}$	25
Figura 4.5 – Voltamogramas de onda quadrada de uma solução de MBC $5,21 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ mostrando as componentes das correntes para o pico 2: (—) resultante, (—) direta e (—) reversa registradas sobre ECV-MNTCPM-H ₂ O em tampão ácido acético/acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,7) com $f = 25 \text{ s}^{-1}$; $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ e $t_{d(\text{circuito aberto})} = 60 \text{ s}$	26
Figura 4.6 – Efeito de memória usando um tempo de deposição de a) 0 e b) 60 s . Voltamogramas de onda quadrada do MBC em ECV-MNTCPM para varreduras alternadas com $t_{d(\text{circuito aberto})}$ a) 0 s e b) 60 s. MBC $2,56 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, tampão ácido acético/acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,7), com $f = 25 \text{ s}^{-1}$; $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$;	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Pesticidas e seus alvos.....	14
Tabela 2.2 – Classificação toxicológica dos pesticidas (Adaptado de HENAO, COREY, 1986).	15
Tabela 2.3 – Características do MBC em formulação comercial (Adaptado da ANVISA, 2007, 2008).	16
Tabela 4.1 –Estudo da repetibilidade do ECV-MNTCPM.	28
Tabela 4.2 – Estudo da reprodutibilidade do ECV-MNTCPM.	28

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
DL₅₀	Dose letal
DMF	Dimetilformamida
DPR	Desvio Padrão Relativo
E_{1/2}	Potencial de meia onda
ECV	Eletrodo de Carbono Vítreo
ECV-MNTC	Eletrodo de Carbono Vítreo modificado com Nanotubos de Carbono
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
ECV-MNTCPM	Eletrodo de Carbono Vítreo modificado com Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla
I_{pa}	Corrente de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MBC	Methyl Benzimidazol-2-yl Carbamate (carbendazim)
NTC	Nanotubos de carbono
NTCPM	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
NTCPS	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples
S/R	Sinal-Ruído
VC	Voltametria Cíclica
VOQ	Voltametria de Onda Quadrada

RESUMO

RIBEIRO, W. F. **Otimização de um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono para detecção voltamétrica do fungicida carbendazim.** 2011. 47f. Monografia (Licenciatura em Química) - CCEN, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil, 2011.

Por muitos anos o eletrodo de mercúrio foi largamente utilizado como eletrodo de trabalho em análises eletroquímicas. No entanto, novos materiais de eletrodos, a exemplo do carbono vítreo, pasta de carbono, platina, ouro, entre outros, são excelentes alternativas ao eletrodo de mercúrio devido à facilidade de construção, ampla janela de potencial e baixa toxicidade. Recentemente novos materiais como os nanotubos de carbono têm sido usados, de forma promissora, para a construção de eletrodos quimicamente modificados que acoplados as técnicas eletroanalíticas favorecem a determinação de resíduos de pesticidas em amostras ambientais e de alimentos por apresentar elevada sensibilidade e seletividade. Nesse sentido, este trabalho propõe-se a construção e otimização de um eletrodo de carbono vítreo quimicamente modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (ECV-MNTCPM). Voltamogramas de onda quadrada do fungicida carbendazim (MBC) foram registrados e os resultados evidenciaram a viabilidade da construção de um ECV-MNTCPM ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) disperso em água usando tampão acetato (pH 4,7) e ácido sulfúrico (pH 1,0) como eletrólito de suporte. O ECV-MNTCPM construído foi caracterizado eletroquimicamente, mediante oxidação do MBC, usando voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada com pré-concentração. Essa característica se deu em virtude da capacidade de pré-concentrar MBC sobre os nanotubos e da excelente resposta voltamétrica do material pré-concentrado, sem evidências de efeito de memória, aliada a fácil elaboração do eletrodo. A precisão do eletrodo ECV-MNTCPM foi avaliada pelos testes de repetibilidade e reprodutibilidade, os quais apresentaram um desvio padrão relativo da ordem de 7,8 e 8,23%, respectivamente, abaixo do limite máximo de 20% para análise de resíduos de pesticidas, o que possibilita empregá-lo no desenvolvimento de um método voltamétrico para determinação de resíduos de MBC em amostras ambientais e de alimentos.

Palavras-chave: Carbono vítreo, nanotubos de carbono, voltametria, carbendazim.

ABSTRACT

RIBEIRO, W. F. **Optimization of a glassy carbon electrode modified with carbon nanotubes for detection voltammetric of the fungicide carbendazim.** 2011. 47f. Monografia (Licenciatura em Química) - CCEN, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil, 2011.

For many years the mercury electrode has been widely used as working electrode in electrochemical analysis. However, new electrode materials, such as the glassy carbon, carbon paste, platinum, gold, among others, are excellent alternatives to the mercury electrode because of the ease of construction, wide potential window and low toxicity. Recently, new materials as carbon nanotubes have been used, so promising, at the construction of chemically modified electrodes, that coupled electroanalytical techniques improve the determination of pesticides residues in food and environmental samples, presenting high sensitivity and selectivity. Accordingly, this work proposes the construction and optimization of a glassy carbon electrode chemically modified with carbon nanotubes multiwalled (GCE-MWCNTM). Square wave voltammograms of the fungicide carbendazim (MBC) were recorded and the results showed the feasibility of building a GCE-MWCNTM (1.0 mg L^{-1}) dispersed in water using acetate buffer (pH 4.7) and sulfuric acid (pH 1.0) as supporting electrolyte. The GCE-MWCNTM was characterized electrochemically by oxidation of the MBC, using cyclic voltammetry and square wave voltammetry with pre-concentration. This characteristic occurred because of the ability to pre-concentration MBC on the nanotubes and the excellent voltammetric response of the material pre-concentrate, with no evidence of memory effect, combined with easy preparation of the electrode. The accuracy of the modified electrode was assessed by tests of repeatability and reproducibility, which showed a relative standard deviation of about 7.8 and 8.23%, respectively, below the limit of 20% for analysis of pesticide residues, which allows to use it for develop a voltammetric method for determination of MBC residues in food and environmental samples.

Keywords: Glass carbon, carbon nanotubes, voltammetry, carbendazim.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Por muitos anos o eletrodo de mercúrio, seja na forma de filme ou de gota pendente, foi largamente utilizado como eletrodo de trabalho em análises eletroquímicas devido as suas excelentes propriedades analíticas. No entanto, a alta toxicidade do mercúrio restringe o uso contínuo deste metal como material de eletrodo e intensifica as pesquisas na tentativa de apresentar um eletrodo sólido, livre de mercúrio (WANG *et al.*, 2000; HUTTON *et al.* 2004, HWANG *et al.*, 2008).

Nesse sentido, algumas alternativas e materiais de eletrodo têm sido investigados de modo a contornar as limitações do mercúrio, acrescidos de baixa toxicidade, facilidade de produção, e principalmente alta sensibilidade com relação aos analitos de interesse. Incluem-se entre esses eletrodos: as diversas formas de carbono (carbono vítreo, pasta de carbono etc.), ouro, platina, cobre, irídio, diamante dopado com boro, etc. Recentemente é crescente o uso de eletrodos quimicamente modificados com nanotubos de carbono, no intuito de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor base.

As características do sensor construído associadas à sensibilidade e seletividade das técnicas eletroquímicas tem possibilitado o desenvolvimento de técnicas rápidas, confiáveis e sensíveis que podem ser utilizadas para detecção de compostos de interesse ambiental, biológico e industrial (GALLI *et al.*, 2006).

1.1. Objetivos

1.1.1. Geral

Otimizar um eletrodo de carbono vítreo (ECV) modificado com nanotubos de carbono para detecção voltamétrica do fungicida carbendazim em amostras alimentícias e ambientais.

1.1.2. Específicos

Para atingir o objetivo proposto, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- ✚ Escolher o melhor solvente para dispersão dos nanotubos de carbono;
- ✚ Estudar a concentração dos nanotubos de carbono;
- ✚ Estudar as propriedades eletroquímicas do carbendazim no ECV e no eletrodo quimicamente modificado utilizando voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada (VOQ);
- ✚ Verificar o efeito de memória do eletrodo construído e estimar a sua reprodutibilidade e repetibilidade.

No tocante ao que se propõe, discorreremos a seguir sobre o eletrodo de carbono vítreo, os eletrodos quimicamente modificados com nanotubos de carbono como agente modificante, breve descrição das técnicas voltamétricas e de forma resumida iremos situar o fungicida carbendazim no contexto deste trabalho.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Eletrodos de carbono

O uso dos eletrodos de carbono em eletroanálise está em crescente expansão. Este fato se deve a alguns fatores apresentados por estes eletrodos: larga faixa de potencial; baixa corrente de fundo; baixo custo; inércia química e por ser adequado em análises de detecção. Entre os eletrodos fabricados com carbono estão os de: carbono vítreo; pasta; fibra; filmes ou compósitos de carbono, etc (WANG, 2001). São todos carbonos sp^2 e podem ser comparados estruturalmente. Destes, o mais usado é o carbono vítreo, o qual é isotrópico (opticamente homogêneo). Contudo, devido à sua dureza e fragilidade, a sua fabricação é difícil, o que limita o seu uso essencialmente às dimensões e formas que podem ser adquiridas comercialmente (BRETT; BRETT, 1996).

2.2. Eletrodos quimicamente modificados

No desenvolvimento de sensores, a sensibilidade, seletividade, estabilidade, precisão, resposta rápida, facilidade de uso, custo baixo e robustez constituem as características mais importantes. Na prática, eletrodos sólidos são os mais adequados para fins comerciais. A crescente demanda, das áreas da medicina, da indústria e do meio ambiente, tem impulsionado o desenvolvimento dos mais variados sensores. No entanto, a regeneração da superfície após o uso é o maior entrave para o desenvolvimento de eletrodos sólidos comerciais (NASCIMENTO; ANGNES, 1998).

Nas últimas décadas é notável o uso de eletrodos quimicamente modificados, denominação inicialmente utilizada na eletroquímica por Murray *et al.* (1975)¹ *apud* Pereira, Santos e Kubota (2002) na década de 70, cujo objetivo da modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor base, favorecendo assim, o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações, desde a

¹ MOSES, P. R.; WIER, P.; MURRAY, R. W.; *Anal. Chem.* 47, 1882, 1975.

catálise de reações orgânicas e inorgânicas até a transferência de elétrons em moléculas de interesse (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002). Um eletrodo modificado consiste de duas partes, isto é, o eletrodo base e uma camada do modificador químico. O sensor base deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de imobilização selecionado. Entre os materiais convencionais, a literatura destaca como mais usuais os substratos de carbono vítreo, ouro, platina, pasta de carbono, fibra de carbono e mercúrio na forma de filme (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

De forma geral, adsorção irreversível direta, ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo, recobrimento com filmes poliméricos, constituem os métodos mais importantes para promover a modificação do eletrodo base (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002). Dentro deste contexto, vêm se destacando ultimamente os eletrodos de Nanotubos de Carbono - NTC (Do inglês: *Carbon Nanotubes*), que apresentam morfologia tubular com dimensões nanométricas.

De acordo com Iijima (1991), os NTC têm despertado grande interesse em diferentes aplicações nas áreas da química e física dos materiais, devido às suas características próprias como propriedades eletrônicas, óticas, grande resistência mecânica e suas propriedades químicas resultantes da combinação de sua dimensionalidade, estrutura e tipologia (MERKOÇI *et al.*, 2005). Os NTC são nanoestruturas cilíndricas com diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimentos da ordem de microns, levando a grandes razões comprimento/diâmetro (AJAYAN, 1999; FILHO; FAGAN, 2007). A constituição básica do retículo do nanotubo são as ligações covalentes C-C, como nas camadas de grafite. Portanto, nos nanotubos o carbono também se encontraria com uma hibridização nominal sp^2 (AJAYAN, 1999; FILHO; FAGAN, 2007).

Hoje em dia, os NTC são os componentes mais comuns usados na nanotecnologia. Com uma força de tensão 100 vezes maior que a do aço, condutividade térmica maior que a de todos os compostos (exceto a do diamante ultrapuro) e uma condutividade elétrica maior que a do cobre, com a possibilidade de transportar correntes maiores. Sua popularidade como objeto de pesquisa de muitos grupos em todo mundo, é, pois, bem justificável.

Estudos realizados por Ulloa *et al.* (2008), apontam o uso de NTC para analisar o comportamento eletroquímico de um composto derivado do 4-Nitroimidazol. Já estudos desenvolvidos por Luz *et al.* (2008), descrevem o desenvolvimento de um sensor voltamétrico sensível à L-glutathiona reduzida sobre eletrodo de grafite pirolítico modificado com porfirina de ferro (III) adsorvido em NTC.

Os NTC, quanto ao número de camadas, podem ser classificados em duas formas (**Figura 2.1**): (A) NTC de parede simples ou única - NTCPS (Do inglês: *Single-Walled Carbon Nanotubes*) - que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite e (B) NTC de paredes múltiplas - NTCPM (Do inglês: *Multiwalled Carbon Nanotubes*) - que são constituídos por vários cilindros concêntricos de grafite, espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro (FILHO, FAGAN, 2007).

Uma maneira simples de representar os NTCPS (**Figura 2.1 (A)**) é considerar uma camada simples de grafite e enrolá-la até formar um cilindro de tal modo que dois sítios cristalograficamente coincidam. Uma camada simples de grafite está constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. No grafite, as ligações entre camadas são do tipo Van der Waals, sendo a distância entre elas da ordem de 0,34 nm (FILHO; FAGAN, 2007). Por outro lado os NTCPM (**Figura 2.1 (B)**) são constituídos por duas ou mais camadas simples de cilindros coaxiais (obtidos enrolando uma folha de grafite), fechados nos seus extremos também com “hemisférios” de fulerenos, os quais em geral, apresentam defeitos (presença de pentágonos não isolados e heptágonos). A distância de separação entre camadas é da ordem de 0,34 nm (3-5% maior que o espaçamento entre as camadas do grafite de aproximadamente 0,339 nm). Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais (FILHO; FAGAN, 2007).

NTC têm sido usados na confecção de diferentes tipos de dispositivos, como emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases e sensores biológicos, pontas para microscópio de força atômica e, quando combinados a outros materiais, como polímeros e fibras, servem como elementos de reforço formando compósitos com excelentes propriedades mecânicas, além de sua grande aplicação tecnológica na construção de biosensores e transdutores eletroquímicos, que atuam acelerando

reações de transferência de elétrons em moléculas do tipo proteína ou neurotransmissores (IIJIMA, 1991; FILHO; FAGAN, 2007; ORIVE, 2006).

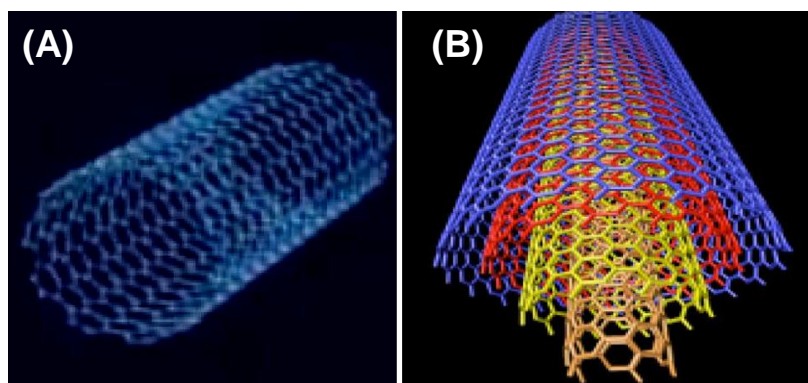


Figura 2.1 – Nanotubos de Carbono – (A) parede única e (B) parede múltipla (GOOGLE IMAGENS, acessado em outubro de 2008).

A adsorção irreversível de NTC sobre superfícies eletródicas convencionais constituem uma estratégia útil para preparar, de forma simples, sistemas de detecção que exibem um excelente comportamento frente às reações eletroquímicas de algumas moléculas de interesse (ORIVE, 2006). Para a preparação destes eletrodos, devido à baixa solubilidade dos NTC na maioria dos solventes, é preciso selecionar um meio de solubilização que seja compatível com as espécies envolvidas na detecção. Os agentes dispersantes mais utilizados tem sido água (ORIVE, 2006; ULLOA, 2008), polímeros como o nafion (perfluorosulfonato sódico), solventes orgânicos como o dimetilformamida (DMF) (ORIVE, 2006; ULLOA, 2008) e tensoativos, como o dodecilsulfato sódico (ORIVE, 2006; MANISANKAR *et al.*, 2008). Estes meios influem sobre a morfologia dos recobrimentos e sobre as propriedades eletroquímicas dos NTC dependendo do mecanismo do sistema redox, não alterando a superfície química do nanomaterial como ocorre quando se empregam meios ácidos ou tratamentos eletroquímicos de ativação (ORIVE, 2006).

Devido às características únicas dos NTC, recentemente alguns trabalhos foram publicados fazendo uso destas nanoestruturas para estudos com pesticidas. Para exemplificar tais aplicações destacaremos os trabalhos desenvolvidos por:

- ✚ Siswana *et al.* (2006), estudaram a eletrocatalise do herbicida “asulam” sobre grafite pirolítico modificado com NTCPM e ftalocianina de cobalto.

- ✚ Wen *et al.* (2008), analisaram eletroquimicamente o herbicida “trifluralin” usando ECV-MNTC.
- ✚ Manisankar *et al.* (2008), estudaram a eletroanálise dos pesticidas “Isoproturon, Voltage e Dicofol” usando polímero condutor/ ECV-MNTC.
- ✚ Du *et al.* (2008), aplicaram NTCPM para extração em fase sólida de pesticidas organofosforados.
- ✚ Li *et al.* (2009), aplicaram NTCPM modificado com filme polimérico de vermelho de metila para determinar carbendazim (MBC).
- ✚ Sundari *et al.* (2010), aplicaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM funcionalizado para determinar MBC em amostras ambientais.
- ✚ Ribeiro *et al.* (2011), determinaram MBC por voltametria de redissolução adsortiva com onda quadrada usando eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM.

2.3. Técnicas voltamétricas

As técnicas voltamétricas encontram larga aplicação em estudos nas mais diversas áreas do conhecimento como medicina, bioquímica, biologia molecular, química ambiental e físico-química, objetivando tanto a obtenção de informações fundamentais sobre propriedades intrínsecas das substâncias orgânicas e inorgânicas, quanto o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações sobre o analito se baseiam na medição da corrente resultante de uma oxidação ou redução na superfície de um eletrodo indicador ou de trabalho durante a aplicação de uma diferença de potencial na célula eletroquímica (BARD; FAULKNER, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). Desde sua invenção em 1922 por Jaroslav Heyrovsky, a polarografia, que é um tipo particular de voltametria, chegou a ser a primeira técnica eletroanalítica a ser utilizada em análise química e, nos anos trinta e no início dos

anos quarenta, a única técnica automática (BARD; FAULKNER, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Os equipamentos para medidas voltamétricas devem conter uma célula que é constituída de três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito e também um excesso de eletrólito não reativo que é o eletrólito suporte. Um dos eletrodos é o eletrodo de trabalho, cujo potencial varia linearmente com o tempo, este deve possuir dimensões pequenas para aumentar sua tendência em tornar-se polarizado. O outro eletrodo é o de referência, geralmente calomelano saturado ou prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), cujo potencial permanece constante durante o experimento. O último é um contra eletrodo, ou eletrodo auxiliar, que geralmente é um fio enrolado de platina ou um poço de mercúrio que simplesmente serve para conduzir eletricidade da fonte de sinal através da solução para o eletrodo de trabalho (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Dentre as técnicas voltamétricas mais aplicadas em estudos eletroquímicos e desenvolvimento de métodos eletroanalíticos, destacam-se a VC, a Voltametria de Pulso Diferencial e a VOQ.

2.3.1. A voltametria cíclica

A VC (Do inglês: *Cyclic Voltammetry*) é considerada uma ferramenta poderosa e versátil para estudar reações eletroquímicas, sendo muito útil na prospecção de informações qualitativas sobre a termodinâmica dos processos redox envolvidos. Além disso, possibilita avaliar a reversibilidade de processos eletroquímicos, favorecendo a realização de estudos exploratórios quando não se tem informações sobre a eletroatividade do analito em estudo (BRETT; BRETT, 1996; BARD; FAULKNER, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SOUZA *et al.*, 2004). A VC é uma técnica de varredura reversa de potencial, onde o potencial aplicado ao eletrodo é variado numa velocidade conhecida, e ao atingir o potencial final desejado, a varredura é revertida ao valor inicial, na mesma velocidade. Obtém-se, como resposta a essa perturbação, por exemplo, um par de picos, catódicos e anódicos, cujos parâmetros eletroquímicos mais importantes, são os potenciais de pico catódico e anódico (E_{pc} e E_{pa}), as correntes de pico catódico e anódico (I_{pc} e I_{pa}), e os potenciais de meia onda ($E_{1/2}$), essenciais para caracterizar o processo

eletrodico ocorrido (BRETT; BRETT, 1996; BARD; FAULKNER, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SOUZA *et al.*, 2004). A **Figura 2.2** ilustra o sinal de excitação e os voltamogramas cíclicos registrados caracterizando a reversibilidade dos processos eletroquímicos.

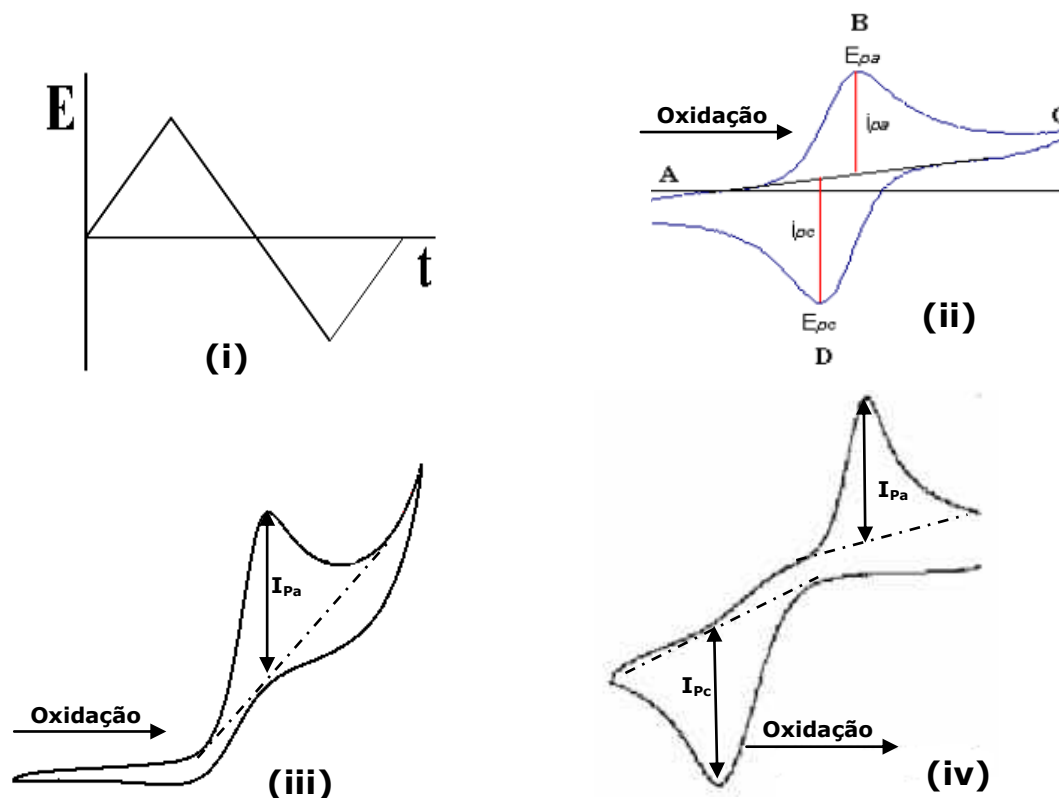


Figura 2.2 – i) Sinal de excitação para VC e Voltamogramas Cíclicos esquemáticos para um processo redox de um sistema reversível (ii) irreversível (iii) e quase-reversível (iv) (Adaptação BARD; FAULKNER, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

2.3.2. A voltametria de onda quadrada

O avanço da eletrônica e computação possibilitou o controle digital da perturbação imposta ao eletrodo de trabalho, bem como a aquisição e tratamento de dados, possibilitando o maior desenvolvimento das técnicas voltamétricas, em especial das técnicas de pulso que, na década de 50, começaram a substituir técnicas polarográficas clássicas até então utilizadas (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Nos processos eletroquímicos, a intensidade de corrente total deve-se não só a fenômenos faradaicos, mas também a capacitivos. Estes últimos são originados

pela transferência de carga associada à formação da dupla camada elétrica, enquanto que a outra é a componente residual associada com reações de impurezas da solução (traços de espécies eletroativas e ainda oxigênio dissolvido), ou decomposição do eletrólito suporte (ou solvente) ou reações do próprio eletrodo.

Nos anos 80, estudos realizados por Osteryoung permitiram otimizar e popularizar a VOQ (Do inglês: *Square Wave Voltammetry*), que passou a ser incorporada na maioria dos equipamentos voltamétricos comerciais, devido a varredura rápida e sensibilidade figurando entre as principais vantagens da técnica (BARD; FAULKNER, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

A VOQ é uma técnica onde a variação de potencial é realizada na forma de uma escada, onde pulsos de potencial (ΔE_s) de igual amplitude são sobrepostos a uma escada de potenciais de altura constante (ΔE_p) e duração $2t_p$ (período). As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos direto (A-catódico) e reverso (B-anódico), originando um pico simétrico com posição, largura e altura característicos do sistema avaliado (ΔI), o qual é um sinal obtido diferencialmente, e apresenta excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas (BARD; FAULKNER, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). Na **Figura 2.3**, podemos observar o sinal de excitação e o voltamograma típico para análises VOQ.

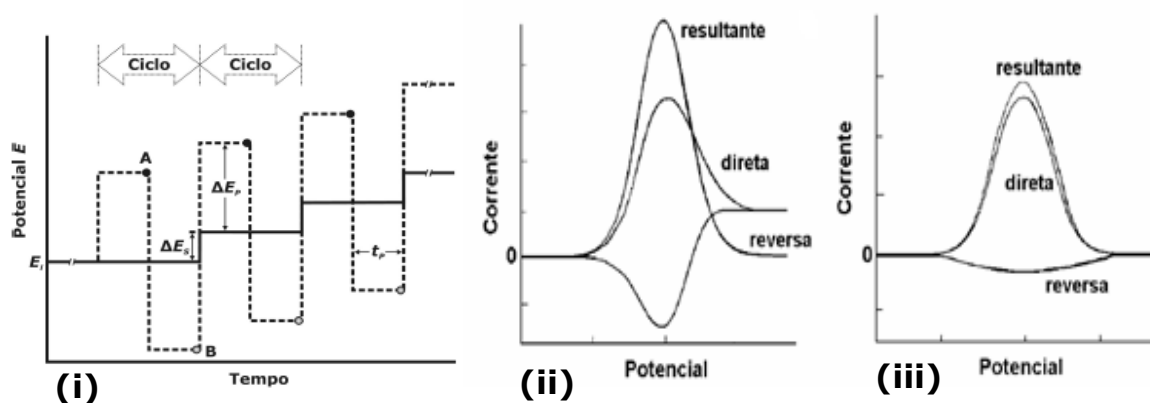


Figura 2.3 – i) Sinal de excitação para VOQ e Voltamogramas esquemáticos de onda quadrada para um processo redox de um sistema reversível (ii) e de um sistema irreversível (iii) (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

A VOQ apresenta as seguintes vantagens em comparação às outras técnicas de pulso:

- ✦ *Redução no ruído de fundo por meio de varreduras repetitivas;*
- ✦ *Registro de correntes de pico bem definidas em experimentos executados em alta velocidade de varredura, com excelente discriminação entre a corrente capacitiva e a faradaica, melhorando, assim, a sensibilidade da técnica;*
- ✦ *Baixo consumo de espécies eletroativas e redução nos problemas de passivação dos eletrodos;*
- ✦ *Em muitos casos, a interferência do O₂ dissolvido é pouco significativa em medidas com VOQ;*
- ✦ *A velocidade efetiva para uma análise por VOQ é dada por (fΔEs);*
- ✦ *O voltamograma VOQ nos possibilita diagnosticar a reversibilidade dos processos eletroquímicos a partir da observação das componentes direta e reversa.*

2.4. Pesticidas: definição, classificação alvo e toxicidade

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1996):

Pesticidas são substâncias ou mistura de substâncias utilizadas na produção, colheita ou no armazenamento de alimentos. Eles são bioativos e capazes de prevenir, destruir ou combater espécies indesejáveis que, de alguma maneira, possam interferir na produção, no processamento, armazenamento, transporte e estocagem de alimentos, produtos agrícolas em geral, madeira e produtos derivados de madeira.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2007):

Agrotóxicos e afins são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso no setor de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da fauna e da flora, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

É indiscutível que todos os pesticidas têm a propriedade comum de bloquear um processo metabólico vital dos organismos para os quais são tóxicos. Nesse

contexto, dentre as diversas formas de classificação para pesticidas apresenta-se aqui a mais comum, que se fundamenta no organismo-alvo, conforme **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1 – Pesticidas e seus alvos.

Tipo de Pesticida	Organismo-alvo
Acaricida	Ácaros
Algicida	Algas
Avicida	Pássaros
Bactericida	Bactérias
Fungicida	Fungos
Herbicida	Erva daninha
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas de insetos
Raticida	Roedores

Muitos produtores agrícolas têm recorrido ao uso de pesticidas para garantir a sobrevivência de suas culturas. De fato, esta seria uma prática bastante promissora se o manejo destes resíduos fosse tratado de forma controlada, uma vez que a sua constante utilização nas áreas de cultivo expõe o solo, a água, os vegetais, a atmosfera e os seres vivos ao risco de contaminação. Evidentemente, os pesticidas atingem o solo podendo seguir diferentes rotas que os levam a alcançar os ambientes aquáticos por meio do escoamento superficial do solo, sendo conduzidos para os lençóis freáticos, onde os processos de descontaminação ainda são muito remotos. Além disso, contaminam os alimentos que por sua vez são conduzidos à cadeia alimentar e, dependendo do grau de contaminação, pode trazer danos irreversíveis à saúde humana por causar efeitos adversos ao sistema nervoso central e periférico, além da ação imunodepressora ou cancerígena.

Um dos fatores que constitui a essência para a avaliação toxicológica de um pesticida é a sua Dose Letal (DL_{50}), sendo a mais preocupante a aguda oral. A DL_{50} é definida como a dose que possivelmente causará a morte de 50% da população em estudo. Esta dose geralmente é expressa em função da massa do agente tóxico inoculada (mg) por unidade de massa corpórea da espécie em estudo (kg). Os testes toxicológicos são realizados em camundongos ou cobaias e extrapolados para seres humanos, já que as reações comportamentais são extremamente parecidas com a sensibilidade dos organismos humanos.

A literatura informa que os inseticidas apresentam DL_{50} (aguda oral) variando entre 1 - 500 mg kg⁻¹, enquanto que os fungicidas e herbicidas apresentam DL_{50} acima de 5000 mg kg⁻¹, com raras exceções (BAPTISTA; BAHIA-FILHO; TREVIZAN, 2001).

Legalmente, os pesticidas são classificados em quatro classes toxicológicas indicadas por rótulos compostos por faixas coloridas, os quais são indicativos do grau de toxicidade conforme mostra a **Tabela 2.2**.

Tabela 1.2 – Classificação toxicológica dos pesticidas (Adaptado de HENAO, COREY, 1986).

Classe	Categoria e Faixa	DL ₅₀ Oral (mg kg ⁻¹)		DL ₅₀ Dermal (mg kg ⁻¹)		Dose Letal*
		sólido	Líquido	sólido	Líquido	
I	Extremamente tóxico	< 5	< 20	< 10	< 40	1 pitada
II	Altamente tóxico	5 a 50	20 a 200	10 a 100	40 a 400	1 colher de chá
III	Medianamente tóxico	50 a 500	200 a 2000	100 a 1000	400 a 4000	2 colheres de sopa
IV	Pouco tóxico	> 500	> 2000	> 1000	> 4000	Até dois copos

* Homem adulto

2.4.1. O Fungicida carbendazim

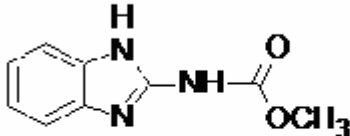
Dentre os grupos de pesticidas, os fungicidas são considerados os agentes mais utilizados para o controle de doenças de plantas, ao lado de alguns dos bactericidas e nematicidas mais usuais (MICHEREFF, 199?).

O Methyl Benzimidazol-2-yl Carbamate (MBC) inclui-se entre os fungicidas sistêmicos, que em função de sua capacidade de penetração e translocação dentro da planta são capazes de agir curativamente, por seus efeitos de proteção e imunização (MICHEREFF, 199?).

Comercialmente, a década de 60 foi o marco na história do desenvolvimento dos fungicidas sistêmicos do grupo dos carbamatos benzimidazóis. Estes são utilizados no tratamento de sementes, solos e em aplicações foliares, visando à eliminação de patógenos específicos (COUTINHO *et al.*, 2006). No Brasil, os benzimidazóis são aplicados em culturas de algodão (sementes), citros (folhas), feijão (sementes e folhas), soja (sementes e folhas), trigo (folhas) e numa grande variedade de frutas e vegetais, cujos limites máximos de resíduos e intervalos de segurança em alimentos são estabelecidos pela ANVISA (2007; 2008). Dentre os fungicidas desse grupo, os mais utilizados são: benomil, tiofanato-metílico e MBC. Destes, o MBC constitui o ingrediente ativo mais utilizado em alguns países, o qual desempenha importante papel protetor e curativo no controle de uma vasta gama de

doenças fúngicas, como as causadas por *Ascomicetos ssp.*, *Basidiomicetos* e *Deuteromicetos ssp.* em culturas de frutas e vegetais, por ser de eliminação rápida pelo metabolismo, além de ser utilizado na pós colheita a fim de evitar a putrefação de frutos e produtos hortícolas durante o seu armazenamento (HERNANDEZ *et al.*, 1996; BOUDINA *et al.*, 2003; COUTINHO *et al.*, 2006; RIGOTTI, ARRUDA, FIORUCCI, 2006). A **Tabela 2.3** apresenta algumas características do MBC disponível comercialmente.

Tabela 2.3 – Características do MBC em formulação comercial (Adaptado da ANVISA, 2007, 2008).

Característica do MBC	
Nome Químico (IUPAC)	Methyl Benzimidazol-2-yl Carbamate (MBC)
Nome comercial	Derosal 500 SC
Princípio ativo	Carbendazim
No Registro no MAPA	1718491
Grupo químico	Benzimidazólico
Outros nomes	bendazol, carbendazim, bavistin, carbendazol, etc.
Classe toxicológica	III-Medianamente tóxico
Classificação ambiental	III-Produto perigoso
Fórmula bruta	$C_9H_9N_3O_2$
Massa molecular	$191,2 \text{ g mol}^{-1}$
Fórmula Estrutural	
Solubilidade	8,0 mg/L em água 300 g/L em etanol 5 g/L em DMF

A absorção de MBC pelas plantas dá-se através das raízes, sementes ou folhas, sendo posteriormente transferido para a planta inteira (HUEBRA *et al.*, 2000). Devido ao uso intenso, o MBC tornou-se um poluente muito persistente tanto no solo quanto na água, esgotos, culturas e alimentos, uma vez que sua degradação é lenta (HUEBRA *et al.*, 2000; BOUDINA *et al.*, 2003) e constitui-se ainda no maior produto da degradação de benomil e tiofanato-metílico (HUEBRA *et al.*, 2000). Paradoxalmente, estudos realizados por Ni, Sanghvi e Yalkowsky (2002), demonstram que MBC também apresenta significativa atividade anti cancerígena.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro 713 da Metrohm. A homogeneização das soluções e a dispersão dos NTC foram conduzidas em um banho-ultrasom USC 1400 da Ultrasonic Cleaner. As medições voltamétricas foram realizadas em um potenciostato Eco Chemie, μ Autolab[®] Type II, acoplado a um módulo polarográfico Metrohm, 663 VA Stand[®], equipado com um eletrodo de referência Ag/AgCl – KCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e com um fio de platina como contra eletrodo, **Figura 3.1**. Como eletrodo de trabalho, utilizou-se um eletrodo de ECV Metrohm, 2 mm de diâmetro, o qual era polido em um feltro contendo uma suspensão de alumina nas granulometrias 0,3 e 0,05 μm em água.

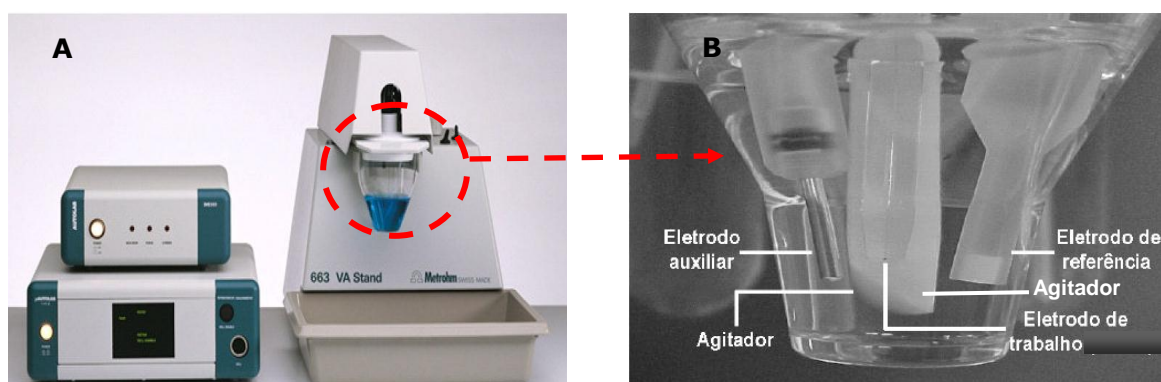


Figura 3.1– (A) Potenciostato Eco Chemie, à esquerda, e o módulo polarográfico à direita. (B) Célula eletroquímica.

3.2. Soluções e reagentes

Todos os reagentes foram de grau analítico. As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada em sistema Milli pore, Milli-Q Plus. O MBC foi da Sigma-Aldrich e Dimetil Formamida (DMF) e Acetonitrila (Vetec). NTCPM (CNT CO., LTD), pureza 90%, diâmetro 10-70 nm, comprimento 20 μm . Solução estoque $4,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do MBC foi preparada em solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e diluídas conforme a sensibilidade da técnica voltamétrica empregada.

3.3. Pretratamento do eletrodo

O eletrodo base, de ECV, recebia diariamente polimento em suspensão aquosa de alumina, granulometria 0,3 e 0,05 μm , sobre feltro disposto em placas de petri, realizando-se movimentos em forma de “oito”, tendo-se o cuidado de lavar o eletrodo para mudar para a próxima granulometria da alumina. Em seguida, o mesmo era introduzido num banho de ultrassom de forma seqüencial em ácido nítrico (1:1 v/v), acetona e água deionizada por 3 minutos. A eficiência da limpeza era certificada visualmente observando-se a superfície em um microscópio.

Antes das medições voltamétricas, tanto para o eletrodo base quanto para o eletrodo modificado, a superfície do eletrodo era ativada submetendo-se o mesmo a dez varreduras cíclicas no próprio eletrólito de suporte numa janela de potencial de - 0,8 a 1,5 V com velocidade de varredura (ν) = 250 mV s^{-1} .

3.3.1. Preparação do eletrodo modificado

Os eletrodos de NTCPM foram preparados pela técnica de “casting” (evaporação do solvente). Os NTC foram dispersos em água e DMF, baseando-se nos estudos desenvolvidos por Ulloa *et al.* (2008). Após sonicados por 2 horas à temperatura ambiente, uma suspensão de NTC foi obtida para concentrações de 1,0; 2,0 e 4,0 $\text{mg}_{\text{NTCPM}}/\text{mL}_{\text{agente dispersante}}$. Uma alíquota de 20 μL foi depositada sobre a superfície do sensor base e seco a 50 $^{\circ}\text{C}$, em estufa, por 30 minutos para completa evaporação do solvente, obtendo filmes homogêneos e uniformes. Após esfriar a superfície eletródica modificada e realizar a ativação em eletrólito puro, as medidas voltamétricas foram executadas. O preparo do eletrodo está esquematizado na **Figura 3.2**.

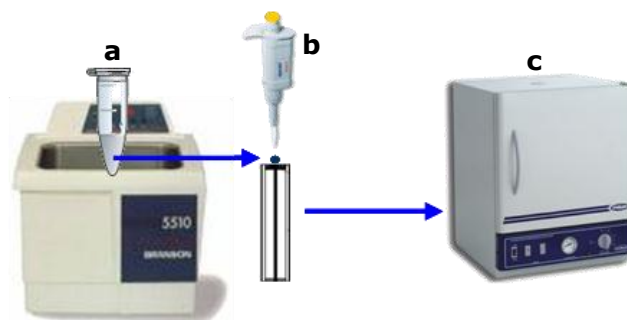


Figura 3.2 – Elaboração do eletrodo modificado ECV-MNTCPM. (a) Banho ultra-som para dispersão dos NTC; (b) alíquota de NTC depositada sobre o eletrodo e (c) etapa de secagem do eletrodo.

Após as medidas voltamétricas, o eletrodo deve ser limpo para evitar que algum efeito da modificação prejudique a superfície do carbono vítreo. A remoção da modificação é facilmente promovida quando colocada por alguns segundos em um banho ultrasônico com água deionizada, sendo a superfície regenerada com polimento em alumina conforme sequência de tratamento apresentada na seção 3.3.

3.4. Procedimento experimental

As medições voltamétricas foram realizadas à temperatura ambiente em 5,0 mL de eletrólito de suporte deaerado com nitrogênio por 5 minutos.

3.4.1. Voltametria cíclica

Os Voltamogramas cíclicos foram registrados em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ (pH 1,0) e em solução tampão ácido acético/ acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,7) a uma velocidade, $\nu = 500 \text{ mV s}^{-1}$, e tempo de deposição em circuito aberto ($t_{d,(\text{circuito aberto})}$) = 0 s.

3.4.2. Voltametria de onda quadrada

Os Voltamogramas de onda quadrada foram registrados em solução tampão ácido acético/ acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,7) a uma frequência (f) de 25 s⁻¹, incremento

(ΔE_s) 5 mV, $\nu = 125 \text{ mV s}^{-1}$, amplitude (ΔE_p) 50 mV e tempo de deposição em circuito aberto ($t_{d,(\text{circuito aberto})}$) = 60 s.

3.4.3. Repetibilidade e reprodutibilidade do ECV-MNTCPM

A precisão foi avaliada com base no nível de repetibilidade (diferença máxima aceitável entre as repetições dos voltamogramas em um mesmo nível de concentração da amostra) e de reprodutibilidade (diferença máxima aceitável entre resultados obtidos para o registro do voltamograma em amostras diferentes) do sensor proposto, em termos do DPR, de acordo com a **Equação (1)**, cujo inverso corresponde à relação sinal-ruído (S/R) (MOCÁK, 1997; BRITO, 2003).

$$CV = \% DPR = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (\text{Eq. 1})$$

(“S” é o desvio-padrão do grupo de medidas e \bar{x} a média do grupo de medições).

A avaliação da repetibilidade e da reprodutibilidade foi verificada por VOQ nas mesmas condições descritas na seção 3.4.2.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Modificação do ECV

4.1.1. Dispersão dos nanotubos em água e em DMF

Ao depositar uma gota da suspensão de NTC sobre a superfície do eletrodo e evaporar o solvente, verificou-se que a morfologia da superfície resultante depende fortemente da natureza do agente dispersante utilizado. O procedimento empregado na obtenção da suspensão, a concentração e espessura da camada depositada têm também influência sobre a morfologia do eletrodo modificado.

Um estudo comparativo entre DMF e água como agentes dispersantes, mostrou que a suspensão com água produziu uma melhor dispersão dos NTC, resultando uma maior homogeneidade do filme sobre ECV e uma resposta voltamétrica muito mais sensível, como mostra a **Figura 4.1**. Estudos realizados por Ulloa *et al.* (2008) também apontam a água como um agente dispersante adequado para NTC.

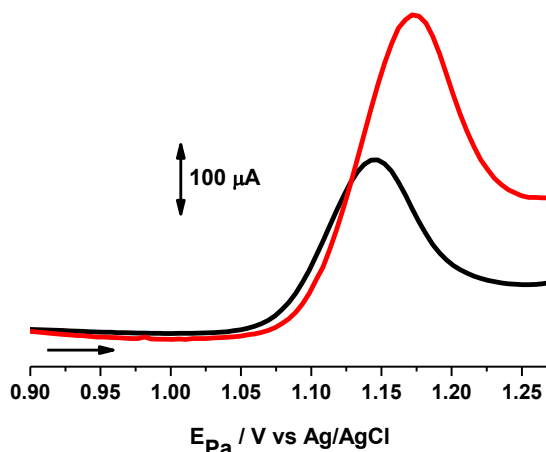


Figura 4.1 – VOQ de uma solução MBC $5,21 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 1,0): (—) ECV-MNTCPM/DMF e (—) ECV-MNTCPM/H₂O. Com $f = 25 \text{ s}^{-1}$; $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ e $t_{d(\text{circuito aberto})} = 60 \text{ s}$.

4.1.2. Concentração dos nanotubos

Um estudo comparativo entre eletrodos modificados utilizando dispersões com diferentes concentrações de NTC, **Figura 4.2**, não revelou diferença

significativa entre suas respostas analíticas, em desacordo com estudos realizados por Ulloa *et al.* (2008). Optou-se então pela concentração de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$.

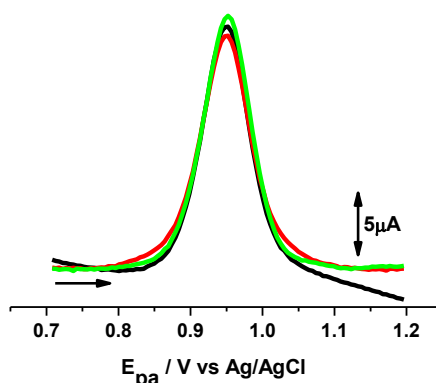


Figura 4.2 – VOQ de uma solução $2,56 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de MBC sobre ECV-MNTCPM em tampão ácido acético/acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,7), com $f = 25 \text{ s}^{-1}$; $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ e $t_{d(\text{circuito aberto})} = 60 \text{ s}$ e diferentes concentrações do modificante: (—) $1,0$, (—) $2,0$ e (—) $4,0 \text{ mg L}^{-1}$.

4.2. Caracterização do sensor modificado com nanotubos: comportamento voltamétrico do MBC em ECV e ECV-MNTCPM

A **Figura 4.3** apresenta voltamogramas cíclicos do MBC em ECV (A) e ECV-MNTCPM (B). Dois picos de oxidação e de redução são verificados em $E_{P,1} = 1,25 \text{ V}$ e $E_{P,2} = 0,71 \text{ V}$, $E_{P,3} = 0,67 \text{ V}$ e $E_{P,4} = 1,10 \text{ V}$, respectivamente, com o eletrodo não modificado. Comportamento similar também é observado com o eletrodo modificado ($E_{P,1} = 1,25 \text{ V}$, $E_{P,4} = 0,85 \text{ V}$, $E_{P,2} = 0,75 \text{ V}$ e $E_{P,3} = 0,45 \text{ V}$). Os perfis voltamétricos observados apontam que os pares de picos 1-4 e 2-3 podem está associados a processos reversíveis e quase-reversíveis, respectivamente. Ressalte-se que Hernandez *et al.* (1996) e Rigotti, Arruda e Fiorucci (2006) também identificaram processos eletroquímicos quase reversíveis para o MBC em outros eletrodos modificados. O decaimento dos picos P_2 e P_3 na segunda varredura são indicativos de processos de adsorção, porém investigações detalhadas se fazem necessário para resultados conclusivos.

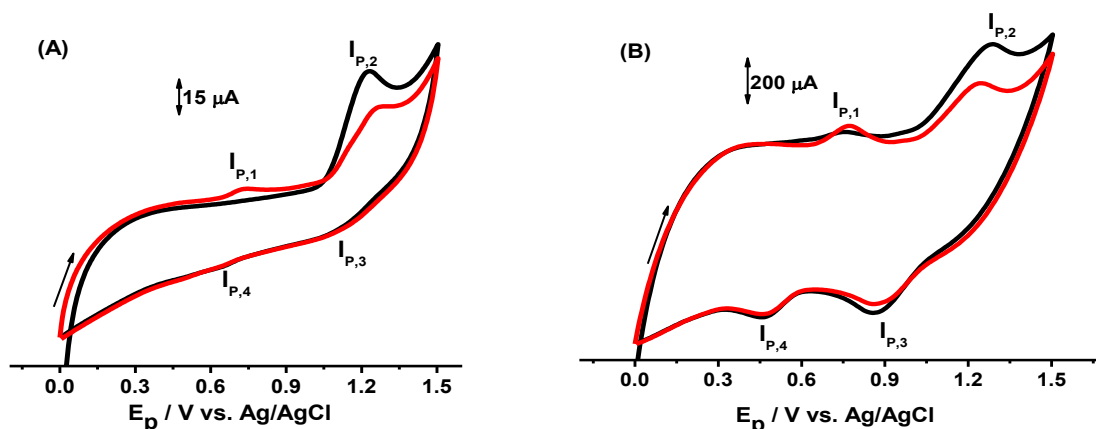


Figura 4.3 – Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,13 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ MBC em ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 1,0); $\nu = 500 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_{d(\text{circuito aberto})} = 0 \text{ s}$ em (A) ECV: (—) 1ª varredura, (—) 2ª varredura; (B) ECV-MNTCPM: (—) 1ª varredura, (—) 2ª varredura.

Concomitantemente à VC experimentos usando VOQ também foram executados. A **Figura 4.4** apresenta o perfil voltamétrico VOQ do MBC em ECV em comparação com ECV-MNTCPM, cujos dados mostram claramente que o uso do eletrodo modificado, como eletrodo de trabalho, apresentou melhor perfil voltamétrico e corrente com magnitude mais acentuada, indicando um ganho expressivo de sensibilidade analítica. Isto justifica a modificação do ECV para o desenvolvimento de uma nova metodologia analítica para detecção de traços do pesticida MBC. Em adição, ressalta-se que não foi observado efeito eletrocatalítico na resposta analítica com o eletrodo modificado.

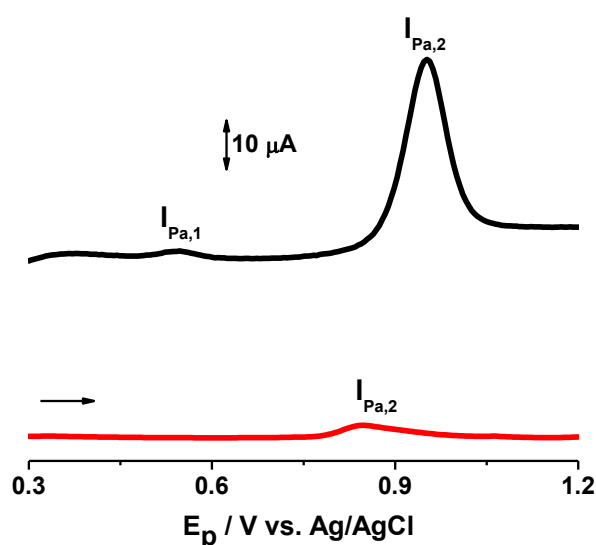


Figura 4.4 – Voltamogramas de onda quadrada de uma solução de MBC $5,21 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (1,0 ppm) em tampão ácido acético/acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,7): (—) ECV-MNTCPM/ H_2O , (—) ECV. $f = 25 \text{ s}^{-1}$; $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ e $t_{d(\text{circuito aberto})} = 60 \text{ s}$.

A varredura de potencial em VOQ nos dá um voltamograma resultante, cuja separação das correntes obtidas nas varreduras direta e reversa constitui uma ferramenta de suma importância para diagnosticarmos inicialmente o grau de reversibilidade do sistema. A **Figura 4.5** nos mostra a separação das correntes onde é possível observar que a corrente resultante advém da soma da contribuição das correntes das varreduras direta (anódica, $E_{Pa,2} = 0,962$ V e $I_{Pa,2} = 11,5$ μ A) e reversa (catódica, $E_{Pc,2} = 0,938$ V e $I_{Pc,2} = -5,0$ μ A) onde a variação entre a corrente de pico anódica e catódica é maior que 1 (um) valor típico para sistema totalmente reversíveis. Além disso, observa-se certa assimetria das ondas voltamétricas, confirmando assim, a quase-reversibilidade do pico 2 observada anteriormente nos voltamogramas cíclicos (**Figura 4.3**). Por outro lado, a quase-reversibilidade do sistema não pode ser diagnosticada por meio da diferença entre o potencial de pico catódico e anódico já que não conhecemos o número de elétrons de MBC envolvidos no processo redox. A variação de potencial deve assim assumir um valor maior que a razão $59/n$ (mV), valor de referência para sistemas totalmente reversíveis.

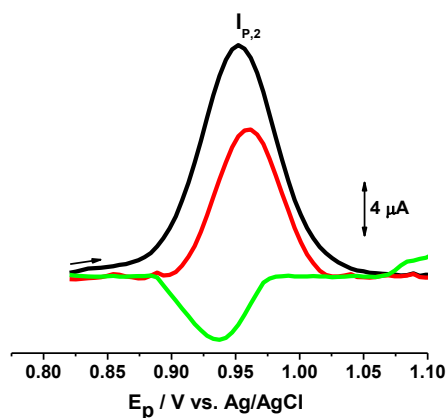


Figura 4.5 – Voltamogramas de onda quadrada de uma solução de MBC $5,21 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ mostrando as componentes das correntes para o pico 2: (—) resultante, (—) direta e (—) reversa registradas sobre ECV-MNTCPM-H₂O em tampão ácido acético/acetato de sódio 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,7) com $f = 25$ s⁻¹; $\Delta E_p = 50$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV e $t_{d(\text{circuito aberto})} = 60$ s.

4.3. Efeito de memória

Um dos maiores entraves para a disseminação do uso de eletrodos sólidos para fins analíticos em análise de rotina é a regeneração da superfície do eletrodo após uma medição analítica.

Para avaliar a magnitude do efeito de memória na determinação de MBC com o eletrodo modificado em questão, foram realizados vários voltamogramas consecutivos alternando-se entre os tempos de deposição, do material eletroativo, 0 e 60 s. Conforme pode ser verificado na **Figura 4.6**, nenhum efeito de memória foi observado, indicando a plena regeneração da atividade do sensor após o uso, através de uma simples lavagem com água. Sabendo-se que o MBC adsorve na superfície do eletrodo, então seu produto de oxidação ou sofre dessorção e migra para o seio da solução ou, se permanece adsorvido, não exerce nenhuma influência no processo de oxidação subsequente. O desvio padrão relativo (DPR) para três medidas alternadas com 0 e 60 s, em circuito aberto para o eletrodo NTCPM foram 4,0% e 2,6%, respectivamente.

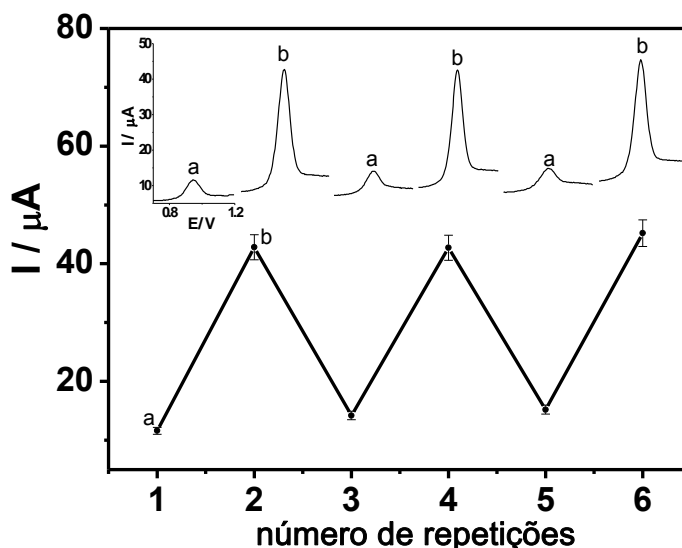


Figura 4.6 – Efeito de memória usando um tempo de deposição de a) 0 e b) 60 s . Voltamogramas de onda quadrada do MBC em ECV-MNTCPM para varreduras alternadas com $t_{d(circuito\ aberto)}$ a) 0 s e b) 60 s. MBC $2,56 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, tampão ácido acético/acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,7), com $f = 25 \text{ s}^{-1}$; $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$;

4.4. Repetibilidade e reprodutibilidade do ECV-MNTCPM

A repetibilidade foi estimada considerando-se 10 medições sucessivas realizadas em uma mesma solução contendo $1,25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (0,24 ppm) de MBC, nas mesmas condições indicadas na seção 3.4.2. A **Tabela 4.1** apresenta os valores das correntes de pico do MBC para a repetibilidade do eletrodo. As correntes de pico

de oxidação foram avaliadas e o DPR foi então calculado de acordo com a **Equação (1)**.

Tabela 2.1 – Estudo da repetibilidade do ECV-MNTCPM.

Replicata	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I_{pa} (μA)	3,73	3,55	3,42	3,61	3,47	3,29	3,95	3,90	3,14	3,99
Média (μA)	3,55									
Desvio Padrão (μA)	0,277									
DPR (%)	7,80									

A reprodutibilidade foi estudada considerando-se 5 medições diferentes, em soluções diferentes e em 5 sensores diferentes, realizadas em dias diferentes em solução contendo $1,25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (0,24 ppm) de MBC. A **Tabela 4.2** mostra os valores das correntes de pico do MBC para a reprodutibilidade do eletrodo proposto. O desvio padrão relativo foi então calculado de acordo com a **Equação (1)**.

Tabela 4.2 – Estudo da reprodutibilidade do ECV-MNTCPM.

Replicata	1	2	3	4	5
I_{pa} (μA)	4,76	4,00	3,90	4,54	4,30
Média (μA)	4,29				
Desvio Padrão (μA)	0,353				
DPR (%)	8,23				

De acordo com os resultados apresentados nas **Tabelas 4.1 e 4.2**, foi observado que o sensor proposto apresenta uma boa repetibilidade e reprodutibilidade para determinação analítica de MBC, uma vez que os desvios padrões relativos encontrados para as mesmas foram inferiores a 20%, limite considerado para análise de resíduos de pesticidas (THIER; ZEUMER, 1987).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

5. CONCLUSÕES

Voltamogramas de onda quadrada de MBC foram registrados e os resultados evidenciaram a viabilidade da construção de um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas disperso em água. O eletrodo construído foi caracterizado eletroquimicamente, mediante oxidação do MBC, usando VC e VOQ com pré-concentração. Tal efeito se deu em virtude da capacidade de pré-concentrar MBC sobre NTC e da excelente resposta voltamétrica do material pré-concentrado, sem evidências de efeito de memória, aliada a fácil elaboração do eletrodo.

A precisão do eletrodo ECV-MNTCPM foi avaliada pelos testes de repetibilidade e reprodutibilidade, os quais apresentaram um DPR da ordem de 7,8 e 8,23%, respectivamente, abaixo do limite máximo de 20% para análise de resíduos de pesticidas, o que possibilita empregá-lo no desenvolvimento de um método voltamétrico para determinação de resíduos de MBC em amostras ambientais e de alimentos.

5.1 Perspectivas futuras

- ✚ Otimização dos parâmetros instrumentais da técnica VOQ necessários à construção de uma curva analítica para análise de resíduos de MBC, bem como estimar as figuras de mérito (limites de detecção e quantificação);
- ✚ Aplicação da metodologia proposta em amostras alimentícias, a exemplo do abacaxi, uma vez que seu cultivo faz parte da economia do Estado da Paraíba, sendo uma preocupação constante dos produtores no período pré e pós-colheita no que diz respeito ao uso de MBC para controle de fusariose e podridão-negra.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Disponível em: <www.anvisa.gov.br>. Acesso em mar. 2007.

AJAYAN, P.M., Nanotubes from Carbo, *Chem. Rev.*, **99: 1787, 1999.**

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2ª ed. New York: John Wiley & Sons, INC, 2001.

BAPTISTA, G. C.; BAHIA-FILHO, O.; TREVIZAN, L.R.P. **Análise de resíduos de defensivos agrícolas em matrizes agrônômicas por métodos cromatográficos**. Curso de Extensão Universitária, FEALQ, Piracicaba, 2001. 44p.

BOUDINA, A.; EMMELIN, C.; BAALIOUAMER, A.; GRENIER-LOUSTALOT, M. F., Photochemical behaviour of carbendazim in aqueous solution, *Chemosphere*, **50: 649, 2003.**

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Eletroquímica princípios, métodos, e aplicações**. Livraria Almedina- Coimbra, 1996.

BRITO, N. M.; AMARANTE JR. O. P. de; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L., Validação de métodos analíticos: Estratégia e discussão, *Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente*, **13: 129, 2003.**

COUTINHO, C. F. B.; GALLI, A.; MAZO, L. H.; MACHADO, S. A. S., Carbendazim e o meio ambiente: Degradação e toxidez, *Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente*, **16: 63, 2006.**

DU, D.; WANG, M.; ZHANG, J.; CAI, J.; TU, H.; ZHANG, A., Application of multiwalled carbon nanotubes for solid-phase extraction of organophosphate pesticide, *Electrochemistry Communications*, **10: 85, 2008.**

FILHO, A. G. de S.; FAGAN, S. B., Funcionalização de nanotubos de carbono, *Quim. Nova*, **30: 1695, 2007.**

GALLI, A. SOUZA, D. de; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S., Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos, *Química Nova*, **29: 105, 2006.**

Google imagens. “nanotubos de carbono multi-wall”. Acessado em Outubro de 2008.

HENAO, S.; COREY, G. **Plaguicidas Organofosforados y Carbamicos**. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud – Organización Panamericana de la Salud, São Paulo, 1986. V.7.

HERNANDEZ, P.; BALLESTEROS, Y.; GALAN, F.; HERNANDEZ, L., Determination of carbendazim with a graphite electrode modified with silicone OV-17, *Electroanalysis*, **8**: **941**, **1996**.

HOLLAND, P. T., Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos, *Pure Appl. Chem.*, **62**: **1167**, **1996**.

HUEBRA, M. J. G. de la; HERNÁNDEZ, P.; NIETO, O.; BALLESTEROS, Y.; HERNÁNDEZ, L., Determination of carbendazim in soil samples by anodic stripping voltammetry using a carbon fiber ultramicroelectrode, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367**: **474**, **2000**.

HUTTON, E. A.; ELTEREN, J. T.; OGOREVC, B.; SMYTH, M. R., Validation of bismuth film electrode for determination of cobalt and cadmium in soil extracts using ICP-MS, *Talanta*, **63**: **849**, **2004**.

HWANG, G. H.; HAN, W. K.; PARK, J. S.; KANG, S. G., Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode, *Talanta*, **76**: **301**, **2008**.

IIJIMA, S., Helical Microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354**: **56**, **1991**.

LI, J.; CHI, Y., Determination of carbendazim with multiwalled carbon nanotubes-polymeric methyl film modified electrode, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **93**: **101**, **2009**.

LUZ, R. C.; DAMOS, F. S.; TANAKA, A. A.; KUBOTA, L. T.; GUSHIKEM, Y., Eletrocatalysis of reduced L-glutathione oxidation by iron (III) tetra-(N-methyl-4-pyridyl) – porphyrin (FeT₄MP_yP) adsorbed on multi-walled carbon nanotubes, *Talanta*, **76**: **1097**, **2008**.

MANISANKAR, P.; SUNDARI, P. L. A.; SASIKUMAR, R.; PALANIAPPAN, S. P., Electroanalysis of some common pesticides using conducting polymer/multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode, *Talanta*, **76**: **1022**, **2008**.

MERKOÇI, A.; PUMERA, M.; LLOPIS, X.; PÉREZ, B.; DEL VALLE, M.; ALEGRET, S., New materials for electrochemical sensing VI: carbon nanotubes, *Trends in Anal. Chem*, **24**: 826, 2005.

MICHEREFF, S. J.(199?). Controle Químico de doenças de plantas. Fitopatologia I, Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. Disponível em: <<http://ciencialivre.pro.br/media/bc354917a20b3bf4ffff839fffffd524.pdf>>. Acesso em jun. 2011.

MOCÁK, J.; BOND, A. M.; MITCHELL, S.; SCOLLARY, G., A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques. *Pure and Applied Chemistry*, **69**: 297, 1997.

NASCIMENTO, V. B.; Angnes, L. Eletrodos fabricados por “silk-screen”, *Química Nova*, **21**: 614, 1998.

NI, N.; SANGHVI, T.; YALKOWSKY, S. H., Solubilization and preformulation of carbendazim, *International Journal of Pharmaceutics*, **244**: 99, 2002.

ORIVE, P. Y-S. (Bio)sensores electroquímicos basados en electrodos de superficie estructurada con nanotubos de carbono, *Boletín de la sociedad Española de Química Analítica*, **13**: 10, 2006.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. de S.; KUBOTA, L. T., Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas, *Química Nova*, **25**: 1012, 2002.

Relatório do agrotóxico. Disponível em: <www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_agrotoxico.asp>. Acesso em mar. 2008.

RIGOTTI, M. G. M.; ARRUDA, G. J.; FIORUCCI, A. R., Oxidação eletroquímica do carbendazim sobre eletrodo de pasta de carbono. *58ª Reunião Anual da SBPC*. Florianópolis – SC, 2006.

RIBEIRO, W. F.; SELVA, T. M. G.; LOPES, I. C.; COELHO, E. C. S.; LEMOS, S. G.; ABEU, F. C. de; NASCIMENTO, V. B.; ARAÚJO, M. C. U. de, Electrochemical determination of carbendazim by square wave adsorptive stripping voltammetry with a multiwalled carbon nanotubes modified electrode, *Anal. Methods*, **3**: 1202, 2011. DOI: 10.1039/c1AY00723D.

SISWANA, M. P.; OZOEMENA, K. I.; KYOKONG, T., Electrocatalysis of asulam on cobalt phthalocyanine modified multi-walled carbon nanotubes immobilized on a basal plane pyrolytic graphite electrode, *Electrochimica Acta*, **52: 114, 2006.**

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de análise Instrumental.** 5ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, D. de; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A. R.; TOLEDO, R. A.; PEDROSA, V. A.; OLIVEIRA, R. T. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, A. A. S., Voltametria de onda quadrada. segunda parte: Aplicações, *Química Nova*, **27: 790, 2004.**

SUNDARI, A. P. L.; PALANIAPPAN, S. P.; MANISANKAR, P., Enhanced sensing of carbendazim, a fungicide on functionalized multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode and its determination in real samples, *Analytical Letters*, **43: 1457, 2010.**

THIER, H. P.; ZEUMER, H. **Manual of pesticide analysis.** New York: Verlag Chemie, 1987, p.37-41.

ULLOA, P. J.; BOLLO, S.; NÚÑEZ-VERGATA, L. J.; SQUELLA, J. A., Voltammetric Reduction of a 4-Nitroimidazole Derivative on a Multiwalled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode, *Electroanalysis*, **20: 1470, 2008.**

WANG, J. **Analytical electrochemistry.** 2. Ed. New York: Wiley-VCH, 2001. 222p.

WANG, J.; LU, J.; KIRGÖZ, U. A.; HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B., Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes, *Analytica Chimica Acta*, **434: 29, 2001.**

WEN, X.; FEI, J.; CHEN, X.; YI, L.; GE, F.; HUANG, M., Electrochemical analysis of trifluralin using a nanostructuring electrode with multi-walled carbon nanotubes, *Environmental Pollution*, **156: 1015, 2008.**